I. Ueber quaternäre Arylsulfurylammoniumsalze.
II. Ueber zwei Formen des wasserfreien Natriumacetats.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Otto Nolte

aus **Schwanebeck** (Kreis Oschersleben).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Halle a. S.
Buchdruckerei Hohmann.
1912.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Mai 1912.

Referent: Prof. Dr. Vorländer.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Ueber quaternäre Arylsulfurylammoniumsalze. . 3

A. Einleitung 3

B. Experimenteller Teil 7

I. Darstellung des Phenylsulfuryltrimethylammonium-chloroplatinats 7

II. Analysen des Platinsalzes 9

III Versuche das Platinsalz auf anderem Wege darzustellen 12

IV. Spaltung des Platinsalzes mit Natronlauge . . 15

V. Umwandlung des Platinsalzes in das Chlorid des Phenylsulfuryltrimethylammoniums 16

VI. Umwandlung des Chlorids in die Base . . . 17

VII. Andere Salze des Phenylsulfuryltrimethylammoniums 18

a) Das Chloroaurat 18

b) Das Pikrat 18

c) Das Bichromat 19

d) Das Perchlorat 19

e) Das Zinnchloriddoppelsalz 19

f) Das Thallisalz 20

VIII. Verhalten des Chlorids gegen salpetrige Säure 21

IX. Andere tertiäre Amine und Benzolsulfochlorid . 21

Seite

X. Darstellung von p-Tolylsulfuryltrimethylammonium-salzen 23
XI. α-Naphtylsulfuryltrimethylammonium-chloroplatinat 24
XII. β-Naphtylsulfuryltrimethylammonium-chloroplatinat 24
XIII. Versuche mit andern Sulfosäurechloriden . . . 25
a) Trimethylamin und Aethylsulfochlorid . . . 25
b) Trimethylamin und m-Benzoldisulfochlorid . 25
c) Trimethylamin und m-Nitrobenzolsulfochlorid 25
XIV. Carbonsäurechloride und Trimethylamin . . . 25

II. Ueber zwei Formen des wasserfreien Natriumacetats. 27
A. Einleitung 27
B. Experimenteller Teil 32
I. Ueber das beim Schmelzen von Trihydrat entstandene Natriumacetat II 32
II. Darstellung des Natriumacetats II durch Krystallisation aus wasserfreiem Alkohol 35
III. Darstellung von Natriumacetat II durch Entwässern von Trihydrat 36
IV. Unterscheidung von Natriumacetat I und II . . 36
V. Bestimmung des Umwandlungspunktes von Trihydrat in Natriumacetat II und von Natriumacetat II in I 36
VI. Ueber die Löslichkeit von Natriumacetat II . . 40
VII. Die Entwässerung von Trihydrat 42
VIII. Vergleich der Wasseraufnahme von Natriumacetat I und II 42
IX. Ueber die Umwandlung von Natriumacetat I in II 43

I. Ueber quaternäre Arylsulfurylammoniumsalze.

A. Einleitung.

Kauffmann und Vorländer[1] fanden, daß nach dem Schütteln von wässriger Trimethylaminlösung mit Benzolsulfochlorid bei Zusatz von Platinchlorid ein schwer lösliches Platinsalz entsteht, welches, im Gegensatz zu Trimethylaminplatinchlorid, schwefelhaltig und optisch anisotrop ist. Aus der Analyse und dem Verhalten des Salzes hatten sie den Schluß gezogen, daß der neue Körper ein quaternäres Ammoniumsalz sei. Jedoch die Analysenzahlen stimmten nicht besonders gut mit den theoretischen Zahlen überein, besonders zweifelhaft war der Krystallwassergehalt des Salzes.

Infolgedessen habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Vorländer die Arbeit über diesen Gegenstand wieder aufgenommen.

Die früheren Angaben über Bildung und Eigenschaften des Platinsalzes konnte ich fast durchweg bestätigen, nur die Analysen gaben etwas andere Resultate.

Das Salz entsteht aus wässriger Lösung von Trimethylamin und Benzolsulfochlorid. Es entstammt nicht etwa einer Ver-

[1] M. Kauffmann, Diss. Halle 1909, S. 32; M. Kauffmann und D. Vorländer B. 43, 2741.

unreinigung der angewandten Reagentien. Wenn man nämlich das Trimethylamin aus der Mutterlauge durch Destillation mit Kalilauge wieder gewinnt und von neuem mit Benzolsulfochlorid behandelt, so wird durch Platinchlorid das schwerlösliche Platinsalz immer wieder gebildet. Auch einer Verunreinigung des Benzolsulfochlorids entstammt der Körper nicht, denn Benzolsulfochlorid aus reinem Benzol gibt mit Trimethylamin denselben Körper. Dieser entsteht auch, wenn man Trimethylaminhydrochlorid in Wasser mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzolsulfochlorid schüttelt und die nötige Menge Natronlauge in kleinen Portionen hinzugibt. Auf eine andere Weise ist der Körper nicht zu erhalten. Versetzt man Trimethylamin mit Benzolsulfosäure und Platinchlorid, so entsteht kein schwerlösliches schwefelhaltiges Salz, ebenfalls nicht aus Benzolsulfosäure und salzsaurem Trimethylamin. Trimethylamin in absolutem Alkohol, Aether oder Benzol gelöst, ergab mit Benzolsulfochlorid ebenfalls das Salz nicht; es ist die Gegenwart des Wassers nötig. Setzt man nämlich der alkoholischen Trimethylaminlösung Wasser zu, so erhält man mit Benzolsulfochlorid und Platinchlorid das schwefelhaltige, optisch anisotrope Salz, vermengt mit optisch isotropen Trimethylaminplatinchlorid.

Die Analysen und die Eigenschaften des Platinsalzes führen zu der Formel eines quaternären Ammoniumsalzes. $[C_6H_5SO_2N(CH_3)_3]_2PtCl_6$. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Die Analysenzahlen stimmen nicht besonders gut mit den theoretischen überein, doch immerhin genügend für ein derartig kompliziertes Salz. Besonders hervorzuheben ist der etwas zu kleine Platingehalt, der schwankend ist, je nach der Art der Bestimmung. Durch sorgfältiges Veraschen fand ich ungefähr 1 % Platin weniger, als durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff oder durch Reduktion mit Ameisensäure.

Durch Zerlegung des in Wasser suspendierten Platinsalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man die Lösung des Sulfuryltrimethylammoniumchlorids und daraus durch Eindampfen im Wasserbade das feste Chlorid. Die konzentrierte

Lösung des Chlorids gibt einige schwerlösliche charakteristische Fällungen. So habe ich ein Goldsalz, ein Bichromat, ein Pikrat, ein Perchlorat, ein Thallisalz, ein Zinnchloriddoppelsalz dargestellt. Die Zusammensetzung dieser Salze stimmte recht gut mit der Theorie überein.

Daß das Sulfuryltrimethylammoniumchlorid ein quaternäres Salz ist und kein tertiäres Wasserstoffatom mehr enthält, habe ich durch Versuche mit Stickstofftrioxyd bewiesen. Das nach der Behandlung des Sulfuryltrimethylammoniumchlorids mit salpetriger Säure durch Pikrinsäure ausgefällte Pikrat hat denselben Stickstoffgehalt wie vorher, es war also keine Nitrosierung eingetreten.

Wird das Platinsalz mit kalter Natronlauge übergossen, so wird nicht sofort Trimethylamin in Freiheit gesetzt, sondern erst nach einer Stunde tritt freies Amin auf und nach einigen Stunden ist das Salz vollständig zersetzt. Auch dieses Verhalten kennzeichnet das Salz als quaternäres Amin, denn ein Trimethylaminsalz wird von Natronlauge sofort zerlegt.

Durch Destillation mit Natronlauge kann man das Platinsalz zerlegen. Es destilliert Trimethylamin, frei von sekundärem und primärem Amin über, während im Kolben benzolsulfosaures Natrium zurückbleibt.

Außer Benzolsulfochlorid habe ich noch eine weitere Anzahl Sulfochloride und Carbonsäurechloride auf Trimethylamin einwirken lassen.

p-Toluolsulfochlorid ergab die entsprechende Toluolverbindung, welche sich der Benzolverbindung fast gleich verhielt. Die Unregelmäßigkeiten bei der Platinbestimmung waren hier allerdings nicht vorhanden; ich erhielt dieselben Zahlen, gleichgiltig, ob ich das Platinsalz verglühte oder das Platin mit Schwefelwasserstoff oder Ameisensäure fällte. Aus dem Chlorid des Toluolsalzes habe ich ebenfalls ein Bichromat hergestellt.

α- und β- Naphtalinsulfochlorid gaben mit Trimethylamin die dem Benzolsulfochlorid entsprechenden Naphtalinverbin-

dungen, doch war die Ausbeute wesentlich geringer als beim Toluol- und Benzolsulfochlorid.

m-Nitrobenzolsulfochlorid, m-Benzoldisulfochlorid und Aethylsulfochlorid gaben mit Trimethylamin keine entsprechenden Verbindungen. Ebenso erfolglos blieb die Einwirkung verschiedener Carbonsäurechloride wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid, m-Brombenzoylchlorid, m- und p-Nitrobenzoylchlorid. In allen diesen Fällen entstand bei der Probe mit Platinchlorid entweder gar kein Niederschlag oder nur reguläres Trimethylaminplatinchlorid.

Außer Trimethylamin habe ich noch andere tertiäre Amine mit Benzolsulfochlorid behandelt, doch ergab keines der untersuchten Amine eine ähnliche Verbindung. Geprüft habe ich: Triäthylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Triisoamylamin, sowohl in wässriger Emulsion, als auch in wässrig-alkoholischer Lösung und im wasserfreien Zustande. Ferner habe ich gleiche Versuche unternommen mit Tribenzylamin, Dimethyl- und Diäthylanilin und mit Dimethylanthranilsäure, doch immer ohne Erfolg.

B. Experimenteller Teil.

I. Darstellung des Phenylsulfuryltrimethylammoniumchloroplatinats.

$[C_6 H_5 SO_2 N(CH_3)_3]_2 PtCl_6$.

Um das Salz darzustellen, verfuhr ich im wesentlichen nach den Angaben von Kauffmann. Ich ließ zu einer wässrigen Trimethylaminlösung Benzolsulfochlorid unter Umschütteln und Kühlung zutropfen, bis ein kleiner Ueberschuß an Benzolsulfochlorid vorhanden war. Die Lösung reagierte nun schon schwach sauer, sodaß ein Zusatz von Salzsäure nicht mehr nötig war; ein Ueberschuß von Salzsäure wirkt sogar hindernd bei der Fällung des Salzes. Nach dem Ausäthern der Aminlösung und etwaigem Abfiltrieren von aus sekundärem Amin[1] entstandenem Benzolsulfuryldimethylamid wurde mit Platinchlorid versetzt; es entstand dann nach kurzer Zeit ein hellgelber krystallinischer Niederschlag. Nach halbstündigem Stehen der Lösung in Eis wurde der Niederschlag abfiltriert, mehrere Male mit Wasser gewaschen, um mitgefallenes Trimethylaminplatinchlorid zu entfernen, und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute ist gering; bei Anwendung von 300 g 33% Trimethylaminlösung erhält man 12 g Rohprodukt und daraus 10 bis 11 g analysenreines Salz.

[1] Meistens war dieses nicht nötig. Trimethylamin von Kahlbaum und Merk enthielt nur Spuren von sekundärem Amin, Trimethylamin von König dagegen größere Mengen sekundären Amins.

Das Platinsalz ist gelb gefärbt und krystallisiert in optisch-anisotropen Täfelchen oder Nadeln, die oft zu fächerartigen Gebilden vereinigt sind. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leichter löslich dagegen in heißem Wasser. Bei längerem Kochen der wässrigen Lösung wird das Salz zersetzt, sodaß nun eine Probe mit Natronlauge übergossen schon in der Kälte sofort Trimethylamin entwickelte. Das Salz ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigester, Petroläther und allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Es wird von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung nicht angegriffen, selbst nicht beim Erwärmen. Dagegen tritt langsame Entfärbung des Kaliumpermanganats in sodaalkalischer Lösung in der Kälte ein; beim Erwärmen verläuft die Reduktion bedeutend schneller. Der erste Tropfen wird langsam entfärbt, bei weiterem Zusatze von Permanganat wird dieses sofort zerstört. Gegen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung wirkt das Platinsalz nicht reduzierend[1]. Das Platinsalz hat keinen Schmelzpunkt, bei 215° trat Zersetzung unter Aufschäumen ein, aber auch schon bei längerem Erhitzen auf 150° wurde das Salz zersetzt. Das Salz entstammt nicht einer Verunreinigung des Trimethylamins, denn ich habe aus der Mutterlauge des Salzes das Trimethylamin wiedergewonnen und erhielt stets beim Behandeln mit Benzolsulfochlorid und Platinchlorid die schwerlösliche Platinverbindung wieder. Auch einer Verunreinigung des Benzolsulfochlorids entstammt die Verbindung nicht. Ich habe mir aus reinem Benzol durch Sulfieren mit 20%iger rauchender Schwefelsäure und Eingießen in gesättigte Kochsalzlösung benzolsulfosaures Natrium dargestellt und es nach dem Trocknen bei 110° mit Phosphorpentachlorid in Benzolsulfochlorid verwandelt. Die Reaktionsmasse wurde in Eiswasser gegossen, mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Aethers im Vakuum destilliert. Das beim

---

[1] Trimethylamin Merk reduzierte Silberlösung; Trimethylamin Kahlbaum dagegen nicht oder nur unbedeutend; Permanganat wird sofort entfärbt. Vergl. Vorländer, Ann. 345, 251.

Behandeln von Trimethylamin mit diesem reinen Benzolsulfochlorid und Platinchlorid erhaltene Produkt zeigte dieselbe Zusammensetzung wie das Produkt aus käuflichem Säurechlorid.

II. Analysen des Platinsalzes.

Der Platingehalt wurde auf viererlei Art bestimmt: 1. durch sorgfältiges Veraschen der Substanz im bedeckten Tiegel, 2. durch Abrauchen der Substanz im Wasserbade mit konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes, 3. durch Reduktion des in Wasser gelösten Salzes mit Ameisensäure in sodaalkalischer Lösung; 4. durch Fällen des Platins mit Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung, Veraschen des abfiltrierten Platinsulfids und Glühen im Wasserstoffstrome. Beim einfachen Veraschen und beim Abrauchen mit Säure und nachfolgendem Glühen der Substanz erhielt ich $0{,}5-1\ ^0/_0$ weniger als bei den andern Methoden, niemals aber den theoretischen Wert. Wodurch diese Differenz begründet wird, ist noch nicht zu sagen; sicher ist nur, daß sich beim Glühen der Substanz Platin verflüchtigt. Ich habe, um dieses zu prüfen, das Platinsalz im Allihnrohre hinter einem Asbestpropfen in einem langsamen Luftstrome erhitzt und die abziehenden Gase in einer kleinen Vorlage mit Königswasser aufgefangen. Nach dem Eindampfen der Lösung konnte ich Platin mit Schwefelwasserstoff fällen.

Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Verbrennen der Substanz im Bajonettrohre mit einem Gemenge von Bleichromat und Kupferoxyd verbrannt. Um Schwefel und Chlor zu binden, wurde grobes Bleichromat und eine Kupfersilberspirale vorgelegt. Wichtig ist es, langsam zu verbrennen, da sonst nicht alles Schwefeldioxyd gebunden wird.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach Dumas unter Vorlegung einer Kupfersilberspirale.

Chlor und Schwefel wurden bestimmt durch Schmelzen der Substanz mit Aetznatron und Salpeter im Silbertiegel, Ab-

filtrieren vom Platin, Ansäuern mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat, oder Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit Bariumchlorid in der Siedehitze. Eine Bestimmung von Chlor und Schwefel nacheinander in einer Portion führte nicht zum Ziele, vielmehr mußten für Chlor- und Schwefelbestimmung zwei verschiedene Proben benutzt werden.

Wasser wurde bestimmt durch Trocknen der lufttrocknen Substanz bei 110°.

Zusammenstellung der Resultate:

$[C_6H_5SO_2N(CH_3)_3]_2PtCl_6$	(M = 807,9.)	
	theor.	gef.
Pt.	24,11 %	22,21—23,28 %
C.	26,74 %	27,70 - 27,93 %
H.	3,49 %	3,85— 4,20 %
N.	3,47 %	3,43— 3,47 %
S.	7,94 %	7,20— 7,24 %
Cl.	26,33 %	25,16—25,17 %
H_2O.	—	0,34 %

Platin.

0,4730 g Subst.[1]	0,1051 g Pt.	**22,22** % Pt.	}	nicht umkryst., 110° getr., geglüht.
0,2306 „ „ [1]	0,0512 „ „	**22,21** % „	}	einmal umkryst., 110° getr., geglüht.
0,4430 „ „ [1]	0,0985 „ „	**22,24** % „		
0,4755 „ „ [1]	0,1065 „ „	**22,40** % „		
0,3262 „ „ [1]	0,0728 „ „	**22,32** % „		
0,4481 „ „ [2]	0,1011 „ „	**22,56** % „	}	Salz aus reinem $C_6H_5SO_2Cl$, einmal umkryst., 110° getr., geglüht.
0,2831 „ „ [2]	0,0635 „ „	**22,43** % „		
0,3048 „ „ [2]	0,0932 „ „	**22,77** % „	}	einmal umkryst., 110° getr., mit H_2SO_4 u. HNO_3 abgeraucht, geglüht.
0,4458 „ „ [2]	0,1002 „ „	**22,48** % „		

[1] Dargestellt aus frischer käuflicher 33 %iger Trimethylaminlösung.

[2] Dargestellt mittelst des aus den Mutterlaugen von [1] wiedergewonnenen Trimethylamins in Lösungen von verschiedener Konzentration.

0,3732 g Subst.[2]	0,0862 g Pt.	**23,15 %** Pt.		
0,5669 „ „ [2]	0,1314 „ „	**23,18 %** „	einmal umkryst., 110° getr., mit H_2S gefällt, geglüht im Wasserstoffstrom.	
0,2699 „ „ [2]	0,0625 „ „	**23,16 %** „		
0,4948 „ „ [1]	0,1151 „ „	**23,16 %** „		
0,6402 „ „ [1]	0,1485 „ „	**23,20 %** „		
0,2977 „ „ [2]	0,0693 „ „	**23,28 %** „	einmal umkryst., 110° getr., mit Ameisensäure gefällt, geglüht im H_2 strome.	
0,3134 „ „	0,0722 „ „	**23,04 %** „	Salz aus $N(CH_3)_3HCl$, $C_6H_5SO_2Cl$ und NaOH, einmal umkryst.	

Kohlenstoff — Wasserstoff.

0,4023 g Subst.[1]	0,4120 g CO_2	0,1433 g H_2O	Salz aus käufl. Benzolsulfochlorid, einmal umkryst., 110° getrocknet.
	27,93 % C	**3,98 %** H	
0,2995 g „ [1]	0,3048 g CO_2	0,1031 g H_2O	
	27,76 % C	**3,85 %** H	
0,2331 g „ [1]	0,2377 g CO_2	0,0812 g H_2O	
	27,81 % C	**3,90 %** H	
0,2126 g „ [1]	0,2178 g CO_2	0,0745 g H_2O	
	27,94 % C	**3,92 %** H	
0,2059 g „ [1]	0,2100 g CO_2	0,0721 g H_2O	
	27,82 % C	**3,92 %** H	
0,2068 g „ [2]	0,2100 g CO_2	0,0776 g H_2O	Salz aus reinem Benzolsulfochlorid, einmal umkryst., 110° getr.
	27,70 % C	**4,20 %** H	
0,2801 g „ [2]	0,2866 g CO_2	0,0964 g H_2O	
	27,91 % C	**3,85 %** H	

Stickstoff.

0,5191 g Subst.[1]	15,50 cm^3 N	22°	762 mm	**3,47 %** N	Salz aus käufl. Benzolsulfochlorid, einmal umkryst.
0,6176 g „ [1]	18,50 „	22°	762 „	**3,47 %** N	
0,5577 g „ [1]	16,50 „	22°	763 „	**3,43 %** N	

[1] Dargestellt aus frischer käuflicher 33 %iger Trimethylaminlösung.

[2] Dargestellt mittelst des aus den Mutterlaugen von [1] wiedergewonnenen Trimethylamins in Lösungen von verschiedener Konzentration.

Chlor.

0,3306 g Subst.[1] 0,3365 g Ag Cl **25,17** % Cl
0,2925 g „ [1] 0,2977 g „ **25,16** % Cl

Salz aus käuflichem Benzolsulfochlorid einmal umkryst., 110° getrocknet.

Schwefel.

0,4382 g Subst.[1] 0,2297 g Ba SO_4 **7,20** % S
0,3857 g „ [1] 0,2035 g „ **7,24** % S

Salz aus käuflichem $C_6H_5SO_2Cl$, einmal umkrystallisiert, 110° getrocknet.

Wasser.

1,4784 g Subst. 0,0050 g H_2O (110°) **0,34** % H_2O

III. Versuche das Platinsalz auf anderm Wege darzustellen.

1. Versuch. Man versetzt die Lösung von 5 g Trimethylaminhydrochlorid in 15 cm^3 Wasser mit 9 g Benzolsulfochlorid dann unter Kühlung mit Natronlauge in kleinen Mengen und schüttelt nach jedem Zusatze von Natronlauge kräftig durch. Wenn das Benzolsulfochlorid verschwunden ist, wird noch 1 g davon hinzugesetzt, sodaß ein Ueberschuß von Säurechlorid vorhanden ist. Nach dem Ausäthern wird mit Platinchlorid versetzt, wobei 0,5 g Platinsalz ausfällt, welches optisch-anisotrop und mit dem oben beschriebenen identisch ist.

Die Ausbeute war nicht wesentlich größer als bei Anwendung von freiem Trimethylamin. Bei Wiederholung des Versuches in größerem Maßstabe war die Ausbeute etwas geringer.

0,3134 g Subst. 0,0722 g Pt. **23,04** % Pt.

Das analysierte Salz war lufttrocken, das Platin wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt und im Wasserstoffstrom geglüht.

2. Versuch. Benzolsulfosäure wurde in Wasser gelöst und mit Trimethylamin im Ueberschuß versetzt, dann nach einiger Zeit salzsauer gemacht und mit Platinchlorid versetzt;

[1] Dargestellt aus frischer käuflicher 33 %iger Trimethylaminlösung.

es entstand keine Fällung. Eine gleiche Lösung von Benzolsulfosäure und Trimethylamin wurde in ein Rohr eingeschmolzen und eine Stunde lang auf 70° erwärmt. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt; es bildete sich kein Niederschlag.

Benzolsulfosäure wurde in Wasser gelöst und mit Trimethylamin versetzt, sodaß die Lösung noch sauer blieb. Mit Platinchlorid entstand kein Niederschlag. Als eine gleiche Lösung eine Stunde lang in geschlossenem Rohre auf 70° erwärmt wurde, entstand mit Platinchlorid ebenfalls keine Fällung.

3. Versuch. 5,5 g Tetramethylammoniumchlorid wurden in 30 cm^3 Wasser gelöst und mit 15 g Benzolsulfochlorid am Rückflußkühler gekocht, bis fast alles Säurechlorid verschwunden war. Nach dem Ausäthern entstand mit Platinchlorid ein gelber Niederschlag, welcher aber optisch-isotrop war. Die Analyse ergab, daß es Tetramethylammoniumplatinchlorid war.

0,4840 g Subst.	0,1686 g Pt.	**34,84** % Pt.
0,7944 „ „	0,2779 „	**34,98** % „

während sich berechnet Pt. = 34,93 %.

Auch ein Erwärmen der beiden Substanzen ohne Wasserzusatz auf 100° verursachte keine Reaktion; es entstanden mit Platinchlorid nach dem Ausäthern reguläre, optisch-isotrope Krystalle. 5 g Benzolsulfochlorid und 2,2 g Tetramethylammoniumchlorid wurden zehn Minuten im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde die schwarze Masse mit Wasser versetzt und vom unveränderten Benzolsulfochlorid abgetrennt. Die wässrige Lösung ergab mit Platinchlorid versetzt entweder keine, oder nur eine geringe Fällung von regulären optisch isotropen Kristallen.

4. Versuch. In wasserfreien Lösungsmitteln gibt Trimethylamin mit Benzolsulfochlorid kein Sulfuryltrimethylammoniumsalz. 3 cm^3 33%ige absolut alkoholische Lösung von Trimethylamin wurden mit 2 cm^3 Benzolsulfochlorid unter Kühlung versetzt und geschüttelt, danach mit 10 cm^3 Wasser

verdünnt, vom überschüßigen Säurechlorid durch Ausäthern befreit und mit Platinchlorid versetzt. Es bildeten sich beim Reiben mit dem Glasstabe nur reguläre, optisch-isotrope Krystalle. Wurde jedoch die alkoholische Lösung vor dem Zusatze des Säurechlorids mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, so entstand mit Platinchlorid sofort eine Fällung, welche teils aus optisch-isotropen, teils aus optisch-anisotropen Krystallen bestand.

Eine absolut ätherische Lösung von Trimethylamin und überschüssigem Benzolsulfochlorid wurde nach einigen Minuten mit Wasser versetzt und geschüttelt. Nach dem Abtrennen des Aethers von der wässrigen Lösung ergab diese mit Platinchlorid optisch-isotrope Krystalle. Ebenso ergab eine absolut benzolische Trimethylaminlösung bei der gleichen Behandlung nur reguläre, optisch-isotrope Krystalle von Trimethylaminplatinchlorid.

5. Versuch. Man leitet in mit Eis gekühltes Benzolsulfochlorid trocknes Trimethylamingas ein. Dabei bildet sich ein weißes Produkt, vermutlich ein mit dem Benzolsulfuryltrimethylammoniumchlorid isomeres Additionsprodukt aus Trimethylamin und Benzolsulfochlorid, welches noch näher untersucht werden muß. Die Mischung, welche Benzolsulfochlorid im Ueberschuß enthielt, wurde im geschlossen Rohr 6 Stunden auf 100° erhitzt und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure und Aether geschüttelt. Nach dem Abtrennen der ätherischen Benzolsulfochloridlösung wurde die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt, um auf Sulfurylammoniumsalz zu prüfen. Dieses war nicht gebildet worden, denn der Niederschlag mit Platinchlorid bestand nur aus optisch-isotropen regulären Krystallen von Trimethylaminplatinchlorid.

6. Versuch. 3,8 g Benzolsulfuryldimethylamid wurde mit 3 g Jodmethyl drei Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Oeffnen des Rohres schüttelt man die braune Reaktionsmasse mit Wasser und Aether durch und versetzt die vom Aether getrennte wässrige Lösung mit in Wasser aufgeschlämmtem Chlorsilber. Nach dem Schütteln und Abfiltrieren

entstand mit Platinchlorid kein Niederschlag. Auch bei dreistündigem Erhitzen der Komponenten auf 150° habe ich nach gleicher Behandlung kein Platinsalz fällen können. Ebensowenig war eine Anlagerung des Jodmethyls an Benzolsulfuryldimethylamid nach 25stündigem Erhitzen der Komponenten auf 150° eingetreten. Beim dreistündigen Erhitzen im Rohr auf 190° fand unter Schwarzfärbung weitgehende Zersetzung statt.

IV. Spaltung des Platinsalzes mit Natronlauge.

In eine Stöpselflasche brachte ich 0,1 g Platinsalz und gab 10 cm^3 2n. Natronlauge hinzu. Von Zeit zu Zeit roch ich, ob Trimethylamin entstanden war und prüfte mit Salzsäure auf Nebelbildung. Jedoch erst nach einer Stunde waren Spuren von Trimethylamin nachzuweisen; nach $3^1/_2$ Stunde war die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt, es roch stark nach Trimethylamin; nach 4 Stunden war der größte Teil des gelben Salzes schwarz geworden, und nach zehn Stunden war es vollständig zersetzt. Beim Kochen mit Natronlauge wurde Trimethylamin in Freiheit gesetzt, welches in Salzsäure (f = 0,1123) aufgefangen und mit Barytwasser (f = 0,1102) unter Anwendung von Methylrot als Indikator titriert wurde. Bei späterer Gelegenheit beobachtete ich, daß sich die letzten Reste Trimethylamin recht schlecht in die Vorlage treiben lassen; selbst nach einstündigem Kochen ging noch ein geringer Teil Trimethylamin über, wenn ich eine zeitlang Wasserdampf durchleitete. Die gefundenen Zahlen sind vielleicht infolge dieses Verhaltens etwas zu niedrig, da ich das mit Wasserdampf destillierende Amin nicht titriert habe.

0,3632 g Subst.	50 cm^3 HCl	44,00 cm^3 $Ba(OH)_2$	**12,54 %** $N(CH_3)_3$
0,4035 „	25 „	17,25 „	**13,31 %** „
0,4948 „	25 „	15,55 „	**12,95 %** „
0,8350 „	25 „	7,90 „	**13,72 %** „

theoretisch berechnet sich $N(CH_3)_3$ zu 14,62 %.

Ich habe dann eine Menge von 2 g der Destillation mit Natronlauge unterworfen. Das destillierende Amin wurde in

Salzsäure aufgefangen, mit Platinchlorid eingedampft und aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert. Es krystallisierten 1,05 g (theor. 1,3 g) reguläres, optisch-isotropes Trimethylaminplatinchlorid, welches bei 110° getrocknet und der Analyse unterworfen wurde.

0,2703 g Subst.	0,0998 g Pt.	**36,92** % Pt.
0,1468 „	0,0540 „	**36,78** % „
0,1625 „	0,0604 „	**37,17** % „
0,2906 „	0,1079 „	**37,13** % „

für $[N(CH_3)_3 HCl]_2 PtCl_4$ berechnet sich Pt. = 36,92 %.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde durch Einleiten von Kohlensäure neutralisiert, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, gepulvert, mit absolutem Alkohol extrahiert (1,0 g alkohollöslich, statt 0,9 g theoretisch), aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und zur Analyse bei 110° getrocknet. Natrium wurde bestimmt durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes. Der Schwefel wurde bestimmt durch Schmelzen mit Aetznatron und Salpeter im Silbertiegel, Lösen in Wasser und Fällen der salzsauren Lösung bei Siedehitze mit Bariumchlorid.

0,1975 g Subst.: 0,0794 g $Na_2 SO_4$ — 0,1863 g Subst.: 0,2230 g $Ba SO_4$

gef.	berechn. f. $C_6 H_5 SO_3 Na$
Na **13,04** %	12,80 %
Ba **16,44** %	16,67 %

V. Umwandlung des Platinsalzes in das Chlorid des Phenylsulfuryltrimethylammoniums.

Leitet man in die Lösung oder in die wässrige Suspension des Platinsalzes Schwefelwasserstoff, so erhält man eine wässrige Lösung des Chlorids der Base. Diese kann man ohne wesentliche Zersetzung im Wasserbade zur Trockne dampfen, doch muß man allzulanges Erhitzen des trocknen Salzes vermeiden, da es sich sonst stark zersetzt. Das weiße Chlorid ist in Aether unlöslich, in Wasser und Alkohol leicht

löslich und krystallisiert daraus in Nadeln. Um das Salz zu reinigen fällte ich die konzentrierte alkoholische Lösung mit Aether. Für die Chlorbestimmung nach Volhard wurde das Präparat im Exsikkator getrocknet.

0,0668 g Subst. 11,05 cm³ $AgNO_3$ (f 0,1001) 6,15 cm³ NH_4CNS (f=0,1341)

gef.	ber. f. $C_6H_5SO_2N(CH_3)_3Cl$
Cl **14,95** %	15,05 %

Der Schmelzpunkt des im Exsikkator getrockneten Salzes liegt bei 72°.

VI. Umwandlung des Chlorids in die Base.

Versetzt man die Chloridlösung unter Eiskühlung mit Silberoxyd so entsteht die Lösung der freien Base, welche deutlich alkalische Reaktion zeigt. Doch kann diese teilweise durch Trimethylamin hervorgerufen sein, welches schon bei der Einwirkung von Silberoxyd auf das Chlorid in geringer Menge entsteht. Versucht man das freie Trimethylamin durch einen kohlensäurefreien Luftstrom zu entfernen, so bemerkt man bald, daß der Geruch zunächst stärker wird, nach einigen Stunden aber ist er verschwunden und es hinterbleibt eine Lösung von neutraler Reaktion. Dampft man diese Lösung ein, so erhält man einen Rückstand von benzolsulfosaurem Phenylsulfuryltrimethylammonium, welches in salzsaurer Lösung eine Fällung mit Platinchlorid ergibt, welche in allen Eigenschaften mit dem ursprünglichen Platinsalze identisch ist. Die Bildung des benzolsulfosauren Salzes ist wohl so zu erklären, daß die durch Silberoxyd in Freiheit gesetzte Base allmählich bis zu einer gewissen Grenze in freies Trimethylamin und Benzolsulfosäure zerfällt. Diese verbindet sich jetzt mit dem noch nicht zerfallenem Teile der Base zum benzolsulfosaurem Salz, welche nun wieder in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid das Chloroplatinat des Phenylsulfuryltrimethylammoniums bildet. Läßt man die Base längere Zeit bei Zimmertemperatur mit Silberoxyd stehen, so tritt Reduktion des Silberoxyds ein unter Bildung eines Silberspiegels.

Um zu entscheiden, ob die Base alkalisch reagiert, habe ich durch Umsetzung des Chlorids mit Silbercarbonat das Carbonat des Phenylsulfuryltrimethylammoniums dargestellt. Dieses zeigt deutlich alkalische Reaktion, ohne nach Trimethylamin zu riechen.

VII. Andere Salze des Phenylsulfuryltrimethylammoniums.

a) Das Chloroaurat

des Phenylsulfuryltrimethylammoniums fällt als krystallinischer Niederschlag aus bei Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorids.

Es bildet nach dem Umkrystallisieren aus warmem Wasser gelbe, doppelbrechende Nadeln; Schmelzpunkt 195°. In Wasser scheint es noch schwerer löslich zu sein als das Platinsalz, in andern Lösungsmitteln ist es unlöslich. Zur Analyse wurde es aus heißem Wasser umkrystallisiert und bei 110° getrocknet.

0,2829 g Substanz: 0,0999 g Au — 0,2638 g Substanz: 0,2020 g CO_2, 0,0670 g H_2O — 0,3713 g Substanz: 11,50 ccm³ N (14°, 788 mm) — 0,2947 g Substanz: 0,3012 g AgCl

gefunden	berechnet für $C_6H_5SO_2N(CH_3)_3AuCl_4$ (M = 539,18)
Au **35,54**%	36,57%
C **20,89**%	20,03%
H **2,82**%	2,62%
N **2,57**%	2,60%
Cl **25,27**%	26,30%

b) Das Pikrat

wurde dargestellt aus der Chloridlösung und konzentrierter wässriger Pikrinsäurelösung. Es entstand eine kryptokrystalline Fällung, welche nach dem Lösen in heißem Wasser in schönen, gelben optisch-anisotropen Tafeln und sternartigen Gebilden krystallisierte; Schmelzpunkt 137°.

0,2062 g Substanz: 0,3165 g CO_2, 0,0768 g H_2O — 0,1513 g Substanz: 16,10 cm³ N (13°, 768 mm)

gefunden	berechnet für $C_6H_5SO_2N(CH_3)_3OC_6H_2(NO_2)_3$
C **41,86** %	42,06 %
H **4,17** %	3,76 %
N **12,84** %	13,09 %

c) Das Bichromat

entstand als krystalliner Niederschlag aus der konzentrierten Lösung des Chlorids und kalt gesättigter Kaliumbichromatlösung. Es bildet orangefarbene Krystalle, welche doppelbrechend sind und sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei 202° zersetzen. 0,1849 g Substanz: 0,0431 g Cr_2O_3 — 0,3182 g Substanz: 12,2 cm^3 N (15°, 753 mm) 0,1798 g Substanz: 0,2287 g CO_2, 0,0810 g H_2O.

gefunden	berechnet für $[C_6H_5SO_2N(CH_3)_3]_2Cr_2O_7$ (M = 616,59)
Cr **16,71** %	16,91 %
N **4,50** %	4,54 %
C **34,77** %	35,03 %
H **5,04** %	4,58 %

d) Das Perchlorat

wurde aus dem Chlorid und 20%iger wässriger Ueberchlorsäurelösung hergestellt. Es krystallisiert in weißen, doppeltbrechenden Nadeln; Schmelzpunkt 143°. Es wurde eine Chlorbestimmung ausgeführt.

0,1794 g Substanz: 0,0849 g AgCl.

gefunden	berechnet für $C_6H_5SO_2N(CH_3)_3ClO_4$
Cl **12,00** %	11,8 %

e) Das Zinnchloridsalz

entsteht aus Chloridlösung und konzentrierter Zinnchloridlösung. Es krystallisiert aus verdünnter Salzsäure in weißen Nadeln, welche sich bei 245° zersetzen. Durch Kochen mit Wasser

wird es zersetzt. Zur Zinnbestimmung wurde aus der Lösung des Salzes in heißer, stark verdünnter Salzsäure das Zinn mit Schwefelwasserstoff als Zinnsulfid gefällt und nach dem Abfiltrieren durch Glühen in Zinndioxyd verwandelt. Auch durch einfaches Kochen der neutralen Lösung wird das Zinn als Zinndioxydhydrat abgeschieden und kann durch Glühen in Zinndioxyd verwandelt werden.

0,1051 g Substanz	0,0214 g SnO_2	**16,05** % Sn.
0,2824 „	0,0581 „	**16,22** % „
0,2322 „	0,0478 „	**16,22** % „

berechnet: Sn = 16,30 %.

f) Das Thallisalz,

aus dem Chlorid und einer 5 %igen Lösung von Thallichlorid in Salzsäure hergestellt, krystallisiert in schönen, weißen, doppelbrechenden Nadeln; Schmelzpunkt 95°. Zur Thalliumbestimmung wurde das Salz mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Jodkalium und Weingeist versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde abfiltriert, mit wässrigem Alkohol gewaschen und das Thalliumjodür bei 105° getrocknet.

0,1574 g Substanz 0,0954 g Tl. I. **37,37** % Tl.
berechnet: Tl. = 37,23 %.

Es wurden noch einige andere Salze aus dem Sulfuryltrimethylammoniumchlorid dargestellt, aber nicht analysiert. Pikrolonsäure ergab eine milchige Fällung; mit sehr konzentrierter Jodkaliumlösung entstanden weiße, doppelbrechende Krystalle des Jodids, welches sich beim längeren Stehen mit der Mutterlauge unter Violett- und Braunfärbung zersetzte. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzte sich das Salz bei 175°. Bleitetrachlorid in Salzsäure gab eine geblich-weiße Fällung, welche aus kleinen Nadeln bestand. Mit Kaliumchromat ergab das Chlorid gelbe, doppelbrechende Krystalle; mit gelbem Blutlaugensalz entstand ein weißer Niederschlag.

VIII. Verhalten des Chlorids gegen salpetrige Säure.

Um zu prüfen, ob die Base ein Imin-Wasserstoffatom enthielte, habe ich die Chloridlösung unter Eiskühlung mit Stickstofftrioxyd gesättigt, darauf bei Zimmertemperatur einige Zeit stehen lassen und dann mit wässriger Pikrinsäurelösung gefällt. Es entstand ein gelber Niederschlag. Diesen habe ich mit warmen Wasser zu lösen versucht; ein Teil ging in Lösung unter Zurücklassung eines Oeles, welches in der Kälte erstarrte. Das aus der Lösung erhaltene krystallinische Pikrat schmolz bei 117°, nach dem ersten Umkrystallisieren bei 136°, nach dem zweiten bei 137°. Das erhaltene Oel löste ich in Alkohol und ließ es durch Abdunsten krystallisieren. Das so erhaltene Pikrat schmolz bei 137°. Das alkohollösliche Oel bestand also ebenso wie der wasserlösliche Teil aus dem Pikrat, nur war der Schmelzpunkt durch mitgefallene Pikrinsäure stark erniedrigt. Von dem Pikrat wurde eine Stickstoff- und eine Schwefelbestimmung ausgeführt, welche ergaben, daß keine Nitrosierung stattgefunden hatte.

0,1922 g Subst.[1]: 20,50 cm^3 N (13°, 764 mm) — 0,2972 g Subst.[2]: 0,1471 g $BaSO_4$

	gef.	ber.
N	**12,80 %.**	13,09 %.
S	**6,80 %.**	7,07 %.

IX. Andere tertiäre Amine und Benzolsulfochlorid.

1 g Triäthylamin wurde mit 1 g Benzolsulfochlorid geschüttelt, danach mit Wasser versetzt und ausgeäthert; Platinchlorid ergab keinen Niederschlag. 1 g Triäthylamin wurde in 2 cm^3 Weingeist und 5 cm^3 Wasser gelöst und der gleichen Behandlung unterworfen mit demselben negativen Resultate. Ebenso ergab eine wässrige Emulsion von Triäthylamin nach der gleichen Behandlung mit Benzolsulfochlorid kein Platinsalz. Ich habe dann noch 5 g Triäthylaminhydrochlorid in Wasser gelöst, mit 7 g Benzol-

[1] Präparat aus Wasser kryst.
[2] Präparat aus Akohol kryst.

sulfochlorid versetzt und Natronlauge in kleinen Mengen unter Kühlung dazugeben. Nach dem Verbrauche des Säurechlorids wurde noch 1 cm^3 Benzolsulfochlorid zugesetzt. Nach dem Ausäthern ergab Platinchlorid keine Fällung. Nach zwei Tagen war eine geringe Menge von Krystallen abgeschieden, sie waren optisch-anisotrop, aber in Wasser leicht löslich. Zu einer Analyse genügte die geringe Substanzmenge nicht.

2 g Tripropylamin wurden in 8 cm^3 Wasser suspendiert und mit 5 cm^3 Benzolsulfochlorid geschüttelt. Nach dem Ausäthern entstand mit Platinchlorid keine Fällung.

1 g Triisobutylamin wurde in 8 cm^3 Wasser suspendiert und mit 3 cm^3 Benzolsulfochlorid geschüttelt. Nach dem Ausäthern gab Platinchlorid keine Fällung.

5 g Triisoamylamin wurden in 20 cm^3 Wasser suspendiert und mit 8 cm^3 Benzolsulfochlorid geschüttelt. Nach dem Ausäthern entstand mit Platinchlorid ein gelber Niederschlag, der schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol war. Die Analyse des aus Wasser krystallisierten Körpers ergab, daß es Triisoamylaminplatinchlorid sei.

0,3077 g Substanz 0,0700 g Pt. **22,75** % Pt., während sich 22,55 % Pt. berechnet.

2 cm^3 Dimethylanilin wurden in 8 cm^3 Wasser suspendiert und mit 3 cm^3 Benzolsulfochlorid geschüttelt. Nach dem Ausäthern wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt; es entstand kein Niederschlag.

Ebenso ergaben 2 cm^3 Diäthylanilin, mit 8 cm^3 Wasser und 3 cm^3 Benzolsulfochlorid auf gleiche Weise behandelt, mit Platinchlorid keinen Niederschlag.

1 g Tribenzylamin mit 10 cm^3 Wasser und 1 g Benzolsulfochlorid geschüttelt, ergab nach dem Ausäthern mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, welcher durch mitgefälltes Tribenzylamin verunreinigt war. Er war schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und bestand aus Tribenzylaminplatinchlorid. Bei der Prüfung erwies er sich als schwefelfrei.

1 g Dimethylanthranilsäure wurde mit 2 cm^3 Benzolsulfochlorid gelinde erwärmt, darauf mit Wasser geschüttelt, ausgeäthert und mit Platinchlorid versetzt. Es entstanden gelbe, stark doppelbrechende Krystalle, welche aber schwefelfrei waren. Dieselben Krystalle entstanden auch, als 1 g Dimethylanthranilsäure in 15 cm^3 Wasser gelöst und mit 1 g Benzolsulfochlorid geschüttelt oder auch erwärmt wurde.

X. Darstellung von p-Tolylsulfuryltrimethylammoniumsalzen.

In 33%ige wässrige Trimethylaminlösung trägt man unter Kühlung solange feingepulvertes p-Toluolsulfochlorid unter Umschütteln ein, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist, und die Lösung schwach sauer reagiert. Das überschüssige Toluolsulfochlorid wird durch Schütteln mit Aether entfernt und die wässrige Lösung mit Platinchlorid versetzt. Man filtriert den sofort entstehenden gelben Niederschlag des Chloroplatinats nach einstündigem Stehen der Lösung in Eis ab. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, besteht das neue Salz aus optisch-anisotropen Blättchen und Spießen, die oft baumartig verzweigt waren. Zur Analyse wurde das lufttrockene Salz bei 110° getrocknet, wobei es nicht erheblich an Gewicht abnahm; es enthielt also kein Krystallwasser.

0,1989 g Substanz: 0,0439 g Pt (geglüht) — 0,4287 g Substanz: 0,0948 g Pt (Ameisensäure gefällt) — 0,5767 g Substanz: 0,1276 g Pt (H_2S gefällt) — 0,1309 g Substanz: 0,1398 g CO_2; 0,0514 g H_2O — 0,2756 g Substanz: 0,2692 g AgCl — 0,5840 g Substanz: 0,3201 g $BaSO_4$.

berechnet	gefunden
Pt 23,39%	**22,07; 22,11; 22,30%**
C 28,71%	**29,13%**
H 3,86%	**4,39%**
Cl 25,45%	**24,15%**
S 7,67%	**7,53%**
N 3,35%	—

Das Salz wurde in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt und durch Zusatz von konz. Kaliumdichromatlösung zur eingedampften Chloridlösung in das Bichromat des Tolylsulfuryltrimethylammoniums verwandelt. Es bildet doppelbrechende orangerote Tafeln, und zersetzt sich beim Erhitzen im Röhrchen bei 195°. Eine Chrombestimmung durch Veraschen der Substanz ergab:

0,1669 g Substanz 0,0383 g Cr_2O_3 **15,71 %** Cr.

während sich Cr = 16,12% berechnet. Andere Salze wurden nicht dargestellt.

XI. α-Naphtylsulfuryltrimethylammonium-chloroplatinat.

Man trägt feingepulvertes α-Naphtalinsulfochlorid in 33%ige Trimethylaminlösung unter Kühlung ein, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist, und schüttelt nach Zusatz von ein wenig Salzsäure mit Aether aus. Es entsteht dann mit Platinchlorid eine geringe Menge (0,4 g aus 10 g Naphtalinsulfochlorid) eines gelben kryptokrystallinen Niederschlages, welcher nach dem Umlösen nicht besser krystallisiert ausfiel. Eine Schwefelbestimmung ergab:

0,2818 g Substanz 0,1472 g $BaSO_4$ **7,17 %** S;

es berechnet sich 7,06 % S.

XII. β-Naphtylsulfuryltrimethylammonium-chloroplatinat.

β-Naphtalinsulfochlorid wurde feingepulvert unter Schütteln in Trimethylaminlösung eingetragen. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Ausäthern entstand mit Platinchlorid eine gelbe kryptokrystalline Fällung (0,2 g aus 10 g Naphtalinsulfochlorid), welche auch nach dem Umlösen aus heißem Wasser nicht deutlich krystallinisch ausfiel. Die Schwefelbestimmung des bei 110° getrockneten Körpers ergab:

0,1237 g Substanz 0,0634 g $BaSO_4$ **7,01 %** S,

während sich S = 7,06% berechnet.

XIII. Versuche mit anderen Sulfosäurechloriden.

a) Trimethylamin und Aethylsulfochlorid.

Aethylsulfochlorid (hergestellt aus trockenem äthylsulfosaurem Natrium und Phosphorpentachlorid)[1] und wässrige Trimethylaminlösung reagierten sehr heftig miteinander. Nach dem Ausäthern entstand mit Platinchlorid eine geringe Menge eines optisch-isotropen Körpers, der wahrscheinlich Trimethylaminplatinchlorid war.

b) Trimethylamin und Benzoldisulfochlorid.

5 ccm^3 Trimethylaminlösung auf gleiche Weise mit 3 g Benzoldisulfochlorid behandelt, ergab nach längerem Stehen optisch-isotrope Krystalle, deren Platinbestimmung ergab, das Trimethylaminplatinchlorid vorlag, wofür sich 36,93 % Pt. berechnen.

0,1206 g Substanz 0,0440 g Pt. **36,48 %** Pt.

c) Trimethylamin und m-Nitrobenzolsulfochlorid.

Die Schmelze von $^1/_2$ g m-Nitrobenzosulfochlorid wurde im Reagierrohre mit 10 cm^3 wässriger Trimethylaminlösung geschüttelt, danach ausgeäthert und die vom Aether getrennte wässrige Lösung mit Platinchlorid versetzt, es entstand kein Niederschlag. Auch in wässrig-alkoholischer Lösung wurden die beiden Komponenten zusammengebracht, es entstanden einige reguläre Krystalle von Trimethylaminplatinchlorid.

XIV. Carbonsäurechloride und Trimethylamin.

Außer den Sulfochloriden wurden noch einige Carbonsäurechloride zur Reaktion mit Trimethylamin gebracht. Dahin gehören: Acetylchlorid, Benzoylchlorid, m-Nitrobenzoylchlorid, p-Nitrobenzoylchlorid und p-Brombenzoylchlorid. Das Verfahren war immer das gleiche. Die flüssigen Säurechloride wurden zum Trimethylamin bis zur sauren Reaktion gegeben,

[1] Gerhardt J. 1852, 434.

dann wurde ausgeäthert und mit Platinchlorid versetzt. Es entstehen wenige optisch-isotrope, in Wasser leicht lösliche Krystalle von Trimethylaminplatinchlorid.

Die festen Säurechloride wurden feingepulvert mit wässrig-alkoholischer Trimethylaminlösung zusammen gebracht. Nach dem Verschwinden der alkalischen Reaktion wurde vom unveränderten Säurechlorid abfiltriert und mit Platinchlorid versetzt; es entstanden wenige optisch-isotrope Krystalle, welche Trimethylaminplatinchlorid waren. Analysiert wurden die Krystalle, die bei der Behandlung von Trimethylamin mit m-Nitrobenzoylchlorid entstanden waren:

0,3380 g Subst. 0,1248 g Pt. **36,92 %** Pt.
Trimethylaminplatinchlorid enthält 36,92 % Pt.

II. Ueber zwei Formen des wasserfreien Natriumacetats.

A. Einleitung.

Aus übersättigten Natriumacetatlösungen scheidet sich häufig ein Salz in langen, glänzenden prismatischen oder tafligen Krystallen ab, über dessen Zusammensetzung man in der Literatur verschiedene Angaben findet. Von einigen Forschern wird es für ein niederes Hydrat gehalten, andere bestreiten die Existenz von Hydraten des Natriumacetats mit weniger als drei Wassermolekülen.

Jeannel[1] war wohl der erste, welcher die übersättigten Lösungen des Natriumacetates studierte. Er hat angegeben, daß aus übersättigten Lösungen des Natriumacetates große, glänzende Blättchen krystallisieren, von denen er jedoch keine Analyse gemacht hat. Wenn er das Trihydat über 59° erhitzte, so erhielt ein „modifiziertes" Salz, welches an der Luft begierig Feuchtigkeit anzog und allmählich zerfloß.

Zettnow[2] hat die Krystalle aus der Mutterlauge isoliert und analysiert. Er findet Zahlen, welche zwischen 18 und 35 % Wassergehalt schwanken, und behauptet infolgedessen, es gäbe außer dem Trihydrat noch eine Anzahl anderer Hydrate und zwar mit $2^1/_2$, $1^1/_2$ und 1 Molekülen Wasser.

[1] Jeannel, C. r. 62, 834; J. B. 1866, 303.
[2] Zettnow, Pogg. Ann. 142, 306; J. B., 1871, 548; C. 1871, 227.

Gernez[1] gibt an, daß ein Hydrat mit $1^1/_2$ Molekülen Wasser existiere.

Reischauer[2] schließt daraus, daß bei 100° entwässertes Trihydrat eine übersättigte Lösung nicht impft, daß die übersättigte Lösung als Solution des wasserfreien Salzes zu betrachten sei.

Baumhauer[3] bestätigt, dass entwässertes Natriumacetat ohne Impfwirkung auf übersättigte Lösungen sei.

Lescoeur[4] verfolgte die Krystallwassertension des Trihydrates beim Trocknen und schloss aus der Unstetigkeit der Wasserabgabe auf die Existenz eines Natriumacetates mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

Müller-Erzbach[5] bestimmte den Dampfdruck des Trihydrates nach der dynamischen Methode und fand, dass alle drei Moleküle Wasser ohne Zwischenstufe abgegeben werden.

Pickering[6] schliesst aus der Abhängigkeit der Lösungswärme des Salzes von der Temperatur auf das Vorhandensein noch anderer Hydrate.

Duleski[7] behauptet die Existenz eines Halbhydrates.

Miller[8] kommt auf Grund dilatometrischer Messungen zu dem Schlusse, dass das aus übersättigten Lösungen krystallisierende Salz wasserfrei sei.

Green[9] hat auf Veranlassung von Miller versucht, die Krystalle zu isolieren, um sie darauf zu analysieren. Er kommt ebenfalls zu dem Schlusse, dass die Krystalle wasserfreies Natriumacetat und identisch mit dem geschmolzenen

---

[1] Gernez, C. r. 149, 77. C. 1909, 2b, 1120.
[2] Reischauer, Anm. 115, 116.
[3] Baumhauer, J. B. 1868, 41; J. pr. Ch. 104, 449.
[4] Lescoeur, Z. phys. Ch. 2, 761.
[5] Müller-Erzbach, Z. phys. Ch. 2, 545.
[6] Pickering, Journ. chem. soc. 52, 290.
[7] Duleski, C. 1909, 1b, 1644.
[8] Miller, C. 1909, 1a, 836. Journ. of phys. chem. 12, 649.
[9] Green, C 1909, 1a, 837. Journ. of phys. chem. 12, 655.

Salze seien. Jedoch ist seine Methode durchaus nicht einwandfrei und bedarf einer eingehenden Kritik. Durch Abzentrifugieren der übersättigten Lösung von den Krystallen ist er nicht zum Ziele gekommen, er gibt Zahlen an, von 33 — 5,4 %. Deshalb hat er ein anderes Verfahren eingeschlagen. Er hat die Trihydratkrystalle in ihrem Krystallwasser geschmolzen, nach dem Abkühlen die Mutterlauge abgesaugt und dann die Krystalle im Wasserbade bei 95° einige Stunden lang getrocknet. Die Krystalle am oberen Rande des Gefässes waren noch nass, aber die Krystalle in der Mitte hatten ihre Form behalten und waren noch glänzend und klar gewesen. Diese Krystalle hat Green analysiert und bei der Wasserbestimmung 0,3 und 0,02 % Wasser gefunden. Durch diesen Versuch hat er aber nur bewiesen, dass die Krystalle bei 95° das Wasser verloren hatten, aber keineswegs, dass die ursprünglichen Krystalle wasserfrei waren. Dass die Krystalle ihre Form und ihren Glanz behalten haben, ist ebenfalls nicht beweisend für die Nichtexistenz eines niederen Hydrates; behalten doch öfters Krystalle ihre Form und ihr Aussehen, obwohl sie in Wahrheit vollständig verändert sind. Was die Identität mit dem geschmolzenen Natriumacetat anbetrifft, so beruft sich Green auf Haushofer[1], welcher wasserfreies Natriumacetat als aus langen dünnen Nadeln bestehend angibt. Ebenso ist die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte des geschmolzenen Natriumacetates und des auskrystallisierten Salzes nicht beweisend, da ja garnicht ausgeschlossen ist, dass eine allmähliche Wasserabgabe und Umwandlung in geschmolzenes Natriumacetat eingetreten sei.

Ich habe infolge der Mängel dieser Beweisführung auf Herrn Prof. Vorländers Veranlassung die Untersuchung über das aus übersättigten Natriumacetatlösungen auskrystallisierende

---

[1] Haushofer, Z. f. Kryst. 4, 572; J. B. 1880, 763. Was Haushofer eigentlich als wasserfreies Salz untersucht hat, ist unklar; seine Krystalle hat er aus essigsaurer, alkoholischer Lösung von Natriumacetat erhalten.

Salz wieder aufgenommen und bin zu einem andern Resultate gekommen.

Die Schwierigkeit der Untersuchung lag in der Trennung der aus übersättigter Lösung oder aus der Schmelze des Trihydrats erhaltenen Krystalle von der dicken Mutterlauge, welche äußerst leicht zu Trihydrat erstarrt und die Krystalle verunreinigt. Um dieses Impfen der Mutterlauge möglichst zu vermeiden, habe ich mein Hauptaugenmerk auf den Ausschluß von Natriumacetatkeimen gerichtet. Dieses habe ich einigermaßen dadurch erreicht, daß ich in „keimfreien" Zimmern arbeitete mit Geräten, welche ich durch Erwärmen auf 100° oder durch Behandlung mit Alkohol-Aether „sterilisiert" hatte. Durch Abzentrifugieren der Mutterlauge und Abpressen der herausgenommenen Krystalle zwischen porösen Tonplatten bin ich zum Ziele gekommen. Allerdings habe ich die letzten Reste der Mutterlauge nicht entfernen können, sodaß die Krystalle beim Erwärmen im günstigsten Falle immer noch einen Wasserverlust von 2,2 % erlitten. Beim Abpressen trat aus unbekannten Gründen eine Impfung ein, was sich an der Erwärmung und am Trübewerden der vorher klaren Krystalle zeigte.

Die mikroskopische Untersuchung der so erhaltenen Krystalle ergab, daß dieses wasserfreie Natriumacetat nicht identisch ist mit dem durch Schmelzen des entwässerten Salzes (dem sogenannten geschmolzenen Natriumacetat), sondern eine neue wasserfreie rhombische Modifikation darstellt.

Auf bequemere Weise läßt sich dieses rhombische Natriumacetat II[1] darstellen, durch Lösen des geschmolzenen wasserfreien Natriumacetat I in kochendem absoluten Alkohol. Man erhält dann beim Erkalten das rhombische Natriumacetat II.

---

[1] Der kürzeren Unterscheidung wegen nenne ich im folgenden das geschmolzene Salz Natriumacetat I, das rhombische Natriumacetat II.

Auch durch Entwässern von Trihydrat bei Temperaturen von 100—150 oder bei Zimmertemperatur im Exsikkator entsteht stets Natriumacetat II.

Ich habe dann die Uebergänge der beiden Natriumacetate ineinander und zum Trihydrat verfolgt. Bei 58,15° entsteht aus dem Trihydrat Natriumacetat II; dieses verwandelt sich bei 193° in Natriumacetat I. Der umgekehrte Prozeß geht nicht so schnell von statten. Natriumacetat I verwandelt sich bei Zimmertemperatur erst im Laufe von Monaten in Natriumacetat II zurück; durch Erwärmen auf 150° kann man allerdings diese langsame Verwandlung abkürzen, sodaß sie in ungefähr hundert Stunden vollendet ist. Die Umwandlung von II in das Trihydrat erfolgt bedeutend schneller.

Im Laufe dieser Untersuchung habe ich einige Versuche über die Existenz niederer Hydrate als das Trihydrat angestellt und bin zu dem Schlusse gekommen, dass es keine Hydrate mit weniger als drei Wassermolekülen gibt. Die Entwässerung des Trihydrates und die Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes erfolgen ohne jegliche Unregelmäßigkeit bei stets gleichbleibenden Bedingungen. Ebenfalls ergibt sich aus der Löslichkeitskurve der Salze keine Andeutung für die Existenz eines anderen Hydrates.

B. Experimenteller Teil.

I. Ueber das beim Schmelzen des Trihydrats entstandene Natriumacetat II.

Zur Darstellung des wasserfreien Natriumacetats II benutzte ich einen Scheidetrichter, welcher auf einer Saugflasche stand und mit einem Watterohr verschlossen wurde. Der ganze Apparat wurde vor dem Gebrauch durch strömenden Wasserdampf sterilisiert. Es wird nun die im Wasserbade bereitete Schmelze von 1 kg Natriumacetat $3H_2O$ mit 60 cm^3 Wasser durch ein grobmaschiges Tuch in den Trichter hineinfiltriert und dieser mit dem Watterohr verschlossen. Nach dem Erkalten der Schmelze verbindet man die Saugflasche mit einer Wasserstrahlpumpe, öffnet den Hahn des Scheidetrichters und saugt die Mutterlauge ab, soweit dieses möglich ist. Darauf wird der Tropftrichter von der Saugflasche abgenommen und die Krystalle werden mit einem Glasstabe herausgestoßen. Die klaren Gebilde wurden an der Luft sofort trübe und undurchsichtig durch Trihydatkeime des Zimmers. Der Einfluß der Keime war deutlich wahrzunehmen; arbeitet man in einem nicht zum Laboratorium gehörenden Zimmer, in welchem keine Trihydratkeime im Staub vorhanden sind, so kann man die Krystalle mit einem sterilen Spatel (sterilisiert durch Waschen mit Alkohol und Aether) herausnehmen und an der Luft liegen lassen, ohne daß Trübung der Krystalle eintritt. Werden sie aber abgetupft mit

sterilisiertem Fließpapier oder abgepreßt zwischen sterilen Tonplatten (sterilisiert durch Erwärmen auf 100° und Abkühlenlassen im Exsikkator), so gelangt doch zumeist die in den Krystallen befindliche Mutterlauge zum Erstarren, wobei die klaren Krystalle trübe und undurchsichtig werden.

Schmilzt man das Trihydrat ohne Wasserzusatz, so erhält man dieselben Krystalle, nur in schlechterer Ausbildung. Ich lasse einige der Analysenzahlen folgen, die von verschiedenen Proben herrühren.

0,1849 g	Subst.	verloren	bei	150°	0,0435 g	H_2O;	**23,50 %** H_2O
0,1455	„	„	„	„	0,0264	„	**18,15 %** „
0,2035	„	„	„	„	0,0367	„	**18,05 %** „
0,1455	„	„	„	„	0,0184	„	**12,60 %** „
0,2648	„	„	„	„	0,0548	„	**20,70 %** „
0,2444	„	„	„	„	0,0316	„	**12,95 %** „

Zu wasserärmeren Präparaten bin ich auf diese Weise nicht gekommen und habe nun versucht, die Krystalle durch Zentrifugieren von ihrer Mutterlauge zu trennen. Ich benutzte beiderseits offene Röhrchen, die in der Mitte eingeengt waren. Beim Füllen wurde die Einengung durch einen Gummistopfen mit Glasstab verschlossen, darauf die eine Hälfte mit Trihydrat gefüllt und mit einem Gummistopfen versehen. Dann wurde das Rohr umgedreht, der Stopfen in der Mitte am Glasstab entfernt und das Röhrchen möglichst tief in einen Topf mit Wasser gestellt. Wenn alle Krystalle im siedenden Wasserbade geschmolzen bezw. gelöst sind, wird die Flamme unter dem Wasserbade gelöscht und die andere Oeffnung des Röhrchens mit einem sterilen Gummistopfen verschlossen. Wenn beim langsamen Erkalten des Röhrchens im Wasserbade sich die Krystalle gebildet haben, wird das Röhrchen in eine Zentrifuge gebracht. Die Krystalle gehen beim Zentrifugieren nicht durch die Einschnürung des Röhrchens hindurch und lassen sich so von der Mutterlauge trennen. Sie wurden nun mit einem sterilen Spatel herausgenommen und analysiert.

0,2767 g	Subst.	0,0289 g H_2O	**14,45 %** H_2O
20,130	„	0,0180 „	**8,41 %** „
0,6952	„	0,0544 „	**7,83 %** „
0,8148	„	0,0742 „	**9,11 %** „

Man ersieht aus den Analysen, daß das Salz wasserärmer geworden ist, ohne in der Zusammensetzung einem bestimmten Hydrate zu entsprechen.

5 % H_2O verloren die Krystalle noch, als sie nach dem Herausnehmen rasch zwischen porösen Tontellern abgepreßt wurden:

0,8785 g	Subst.	0,0358 g H_2O	**4,08 %** H_2O
1,5082	„	0,0610 „	**4,04 %** „
0,7372	„	0,2720 „	**3,69 %** „
0,06335	„	0,0330 „	**5,21 %** „
0,09871	„	0,0366 „	**3,71 %** „
0,7787	„	0,0372 „	**4,78 %** „
1,9305	„	0,0482 „	**2,22 %** „

Die Analysen der verschieden entwässerten Salze zeigen, dass ein einheitliches Hydrat keinesfalls vorliegt. Der geringe Wassergehalt von 2 %, der nach dem Abpressen noch verbleibt, ist auf Mutterlaugen-Reste zurückzuführen. Das Salz ist also wasserfrei.

Die Krystalle sind klare, durchsichtige, lange tafelige Prismen, welche beim Erstarren der anhaftenden Mutterlauge trübe und undurchsichtig werden. Unter dem Mikroskope zwischen gekreuzten Nikols zeigen sie ein marmoriertes Aussehen, welches daher rührt, daß die an sich schwach doppelbrechenden Krystalle durchsetzt sind von dem stärker chromatisch polarisierenden Trihydrat. Sie haben gerade Auslöschung, sind also nicht identisch mit dem geschmolzenen wasserfreien Natriumacetat, welches schief auslöscht und stark doppelbrechend ist.

Herr Prof. Boeke hatte die Freundlichkeit, über die Krystallform folgendes anzugeben: „Die Krystalle des Natriumacetat II sind langgestreckte Tafeln, welche gerade aus-

löschen. Sie sind optisch zweiachsig und schwach doppelbrechend. Im konvergent polarisierten Lichte sieht man ein zentrales Achsenbild, senkrecht zur ersten Mittellinie. Der Achsenwinkel ist etwas kleiner als beim Muskovit. Die Ebene der optischen Achsen liegt quer zur Längsrichtung der Tafeln. Die Krystalle sind optisch positiv. Aus allen diesen Ergebnissen folgt, daß die Krystalle dem rhombischen Systeme angehören. Im Vergleich dazu ist Natriumacetat I stark doppelbrechend, schief auslöschend, optisch negativ und chromatisch polarisierend."

Schmilzt man Trihydrat zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Polarisationsmikroskope, so sieht man beim Erkalten aus der Schmelze die klaren, schwach doppelbrechenden Krystalle des rhombischen Natriumacetats entstehen. Beim Ueberwachsen der Phase mit Trihydrat bleibt die Struktur der rhombischen Krystalle infolge chromatischer Polarisation der Grundmasse sichtbar.

II. Darstellung des Natriumacetats II durch Krystallisation aus wasserfreiem Alkohol.

Kocht man entwässertes Natriumacetat mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler, filtriert schnell vom Ungelösten ab, so erhält man ebenfalls rhombische Krystalle von wasserfreiem Natriumacetat II. Bei welcher Temperatur die Entwässerung des Trihydrats für diesen Versuch vorgenommen wird, ist gleichgiltig.

Die gleichen Krystalle gewinnt man durch Krystallisation aus Methylalkohol, in welchem Natriumacetat sich leichter auflöst als in Aethylalkohol.

a) Präparate aus Aethylalkohol:

0,2755 g Subst.	0,0024 g H_2O	**0,87** % H_2O
	0,2379 „ Na_2SO_4	**28,0** % Na
0,4714 g „	0,0054 „ H_2O	**1,15** % H_2O
	0,4131 „ Na_2SO_4	**27,73** % Na
0,8687 g „	0,0082 „ H_2O	**0,94** % H_2O

b) Präparate aus Methylalkohol:

0,2287 g Subst.	0,0103 g H_2O	**4,50%** H_2O
0,5024 „ „	0,0052 „ „	**1,03%** H_2O

Unter dem Mikroskop betrachtet, sieht man klare, durchsichtige Tafeln, welche in allen Eigenschaften mit dem schon beschriebenen Natriumacetat II übereinstimmen.

III. Darstellung des Natriumacetats II durch Entwässern von Trihydrat.

Läßt man Trihydrat über Schwefelsäure im Exsikkator das Wasser abgeben, so erhält man ein weißes kryptokrystallinisches Pulver, welches ebenfalls aus Natriumacetat II besteht, wie die mikroskopische Untersuchung ergibt.

IV. Unterscheidung von Natriumacetat I und II.

Beide Natriumacetate zu unterscheiden, gelingt sehr leicht mit dem Polarisations-Heizmikroskop. Erwärmt man einige Krystallsplitter von Natriumacetat II, so sieht man, wie die schwach doppelbrechende Phase vor dem Schmelzen in eine stark doppelbrechende, chromatisch polarisierende übergeht; dieses ist Natriumacetat I. Auch das Krystallpulver läßt sich so als Natriumacetat II erkennen.

V. Bestimmung des Umwandlungspunktes von Trihydrat in Natriumacetat II und von Natriumacetat II in Natriumacetat I.

Um den Umwandlungspunkt von Trihydrat in rhombisches Natriumacetat II zu bestimmen, wurde ein Reagierrohr mit Thermometer und Rührvorrichtung zu $^1/_4$ mit Trihydrat gefüllt. Nachdem dieses in ein zweites leeres weiteres Reagierrohr eingesetzt war, wurde das Ganze in ein auf 95° erwärmtes Schwefelsäurebad getaucht und unter Rühren des Salzes die Temperatur des in $^1/_{10}$ Grade geteilten Thermometers von Minute zu Minute abgelesen. Tab. I.

Auf ähnliche Weise wurde die Erstarrungskurve festgestellt. Das geschmolzene Natriumacetat wurde mit Mantel in Eiswasser gestellt und unter Umrühren der Thermometer-

stand minutlich abgelesen. Bei 59° wurde mit Trihydrat geimpft und dadurch die Umwandlung eingeleitet. Tab. II.

Aus den so erhaltenen Zahlen von Tab. I und II ergibt sich der Umwandlungspunkt zu 58,15.

Wurde nicht geimpft, so trat keine Umwandlung ein, das System befand sich im unterkühltem Zustande. Tab. III.

Zur besseren Uebersicht habe ich die Verhältnisse graphisch dargestellt.

Tabelle I.

Minuten.	Temperatur.				
0—4	40,60	42,20	44,30	46,50	48,80
5—9	50,50	52,00	53,38	54,30	55,10
10—14	56,00	56,80	57,45	57,70	57,85
15—19	58,00	58,05	58,10	58,15	58,20
20—24	58,20	58,22	58,23	58,23	58,23
25—29	58,23	58,23	58,23	58,23	58,23
30—34	58,23	58,23	58,23	58,23	58,23
35—39	58,25	58,30	58,33	58,43	59,10
40—44	60,20	61,95	63,50	65,20	65 50
45—49	66,80	68,00	69,40	71,00	72,40
50—54	73,50	74,70	—	—	—

Tabelle II.

Minuten.	Temperatur.				
0—4	79,90	76,80	75,00	72,70	69,60
5—9	67,10	64,70	61,70	59,00	58,10
10—14	58,10	58,10	58,10	58,10	58,10
15—19	58,10	58,10	58,10	58,10	58,07
20—24	58,07	58,07	58,07	58,07	58,05
25—29	58,05	58,03	58,03	58,00	58,00
30—34	58,00	58,00	58,00	58,00	58,00
35—39	58,00	58,00	58,00	57,98	57,97
40—44	57,95	57,94	57,91	57,87	57,78
45—49	57,65	57,43	57,10	56,60	55,85
50—54	54,00	52,50	50,30	47,30	43,30

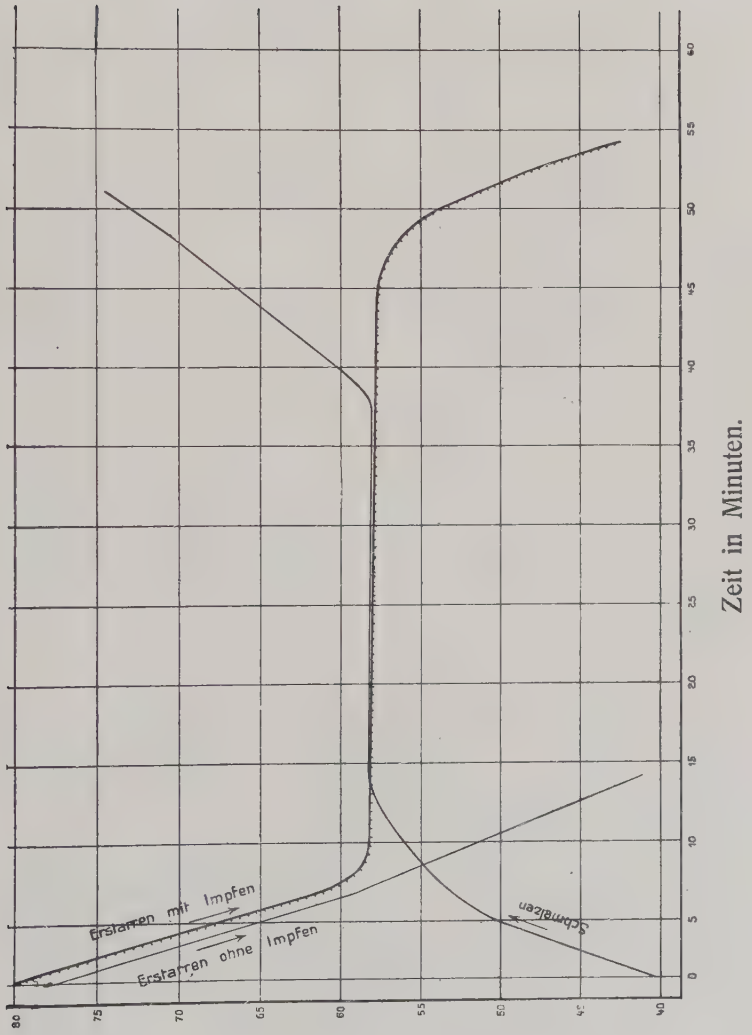
Tabelle III.

Minuten.	Temperatur.				
0—4	77,40	75,20	72,80	70,20	67,70
5—9	65,00	61,90	58,10	56,10	53,80
10—14	51,50	49,30	47,50	44,80	41,70

Um den Umwandlungspunkt von Natriumacetat II in I zu bestimmen, habe ich Natriumacetat II im Schmelzröhrchen 40 Minuten lang auf konstante Temperaturen erhitzt und danach das Natriumacetat unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet. Bei 193° war es noch unverändert, während bei 194° schon chromatische Polarisation eintrat und die kleinen Täfelchen von kleinen Spaltrissen durchzogen waren.

Auf dilatometrischem Wege habe ich den Umwandlungspunkt zu 193° bestimmt. Das Reservoir des Dilatometers[1] wurde mit aus Alkohol krystallisiertem Natriumacetat gefüllt, darauf einige Tropfen Petroläther hineingebracht, um das nachfolgende Evakuieren zu erleichtern, und zugeschmolzen. Darauf wurde mittels eines Gummistopfens ein Vorstoß über die Kapillare geschoben und teilweise mit Paraffinöl gefüllt. Nach dem Evakuieren an der Wasserstrahlpumpe erfüllte dann das Paraffinöl das Reservoir und die Kapillare. Das überschüssige Paraffinöl wurde nun mit Hilfe einer feinen Kapillare entfernt und das Dilatometer im Schwefelsäurebade langsam erwärmt. Es wurde von 185° an von Grad zu Grad die Höhe des Paraffinniveaus der Kapillare an einer dahinter gestellten Skala abgelesen; von 100—185° war von 5 zu 5 Grad abgelesen worden.

[1] Abbildung Z. phys. Ch. 17,50.


Erstarren mit Impfen
Erstarren ohne Impfen
Schmelzen
Temperatur in Graden.
Zeit in Minuten.

Die so erhaltenen Zahlen sind:

Temperatur.	Volumänderung für 1° Temperaturerhöhung in mm.
100—180°	4,0
180—185°	4,0
185—190°	4,0
190—191°	4,0
191—192°	4,0
192—193°	4,0
193—194°	11,0

Um zu konstatieren, ob die Umwandlung nicht ebenso schnell rückgängig zu verfolgen sei, habe ich das Dilatometer eine halbe Stunde lang auf 220° erhitzt und dann langsam abkühlen lassen. Die so erhaltenen Zahlen zeigen keine Unstetigkeit.

VI. Ueber die Löslichkeit von Natriumacetat II.

Die Löslichkeit des Natriumacetats II hatte schon Green bestimmt; ich habe einige Zahlen ( ) kontrolliert und bin zu denselben Ergebnissen gekommen.

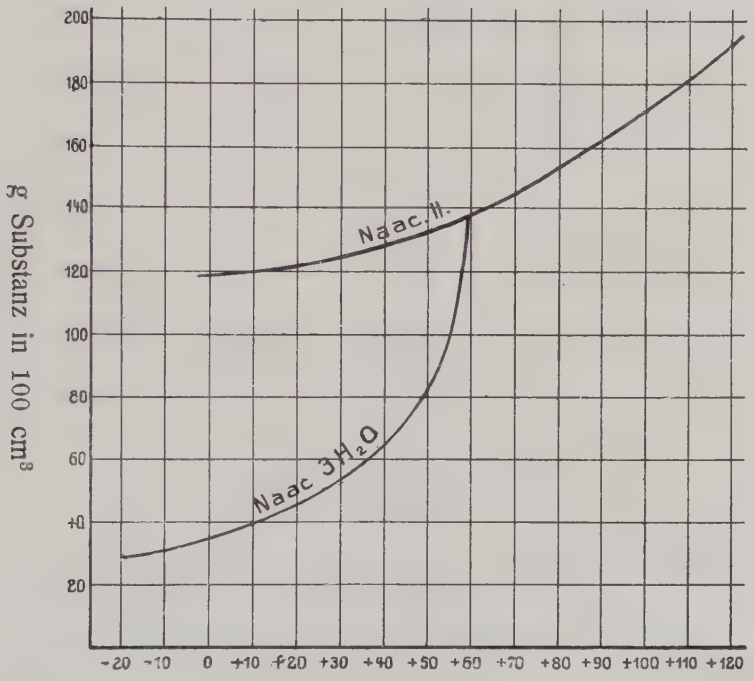
In einem Röhrchen mit Verengung schmolz ich eine gewogene Menge Trihydrat und ließ bei der gewünschten Temperatur krystallisieren. Darauf wurde das Röhrchen schnell in die Zentrifuge gebracht, welche auf die gleiche Temperatur erwärmt war, und die Krystalle von der Mutterlauge durch Zentrifugieren getrennt. Aus dem Gewicht der Krystalle, ihrem Wassergehalt und dem Gewicht der angewandten Menge läßt sich leicht die in Lösung gebliebene Menge bestimmen.

Z. B.

Angewandt: 20 g Natriumacetat 3 H_2O

Erhalten: 1,72 g Natriumacetat II mit 8,0% Wassergehalt

also gelöst: 130 g Natriumacetat II in 100 cm^3 H_2O.



Aus diesen Zahlen und den Angaben für die Löslichkeit des Trihydrates ergibt sich obenstehende graphische Darstellung.

Temperatur . . .	—18°	—10°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	58°
3 H_2O (Literatur) .	30,4	33	36,3	40,8	46,5	54,5	65,5	83	138°
Naac. II. (Green) .	—	—	119	121	123,5	126	129,5	134	138
	—	—	—	—	—	(126)	(130)	(134)	(138)

Temperatur . . .	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	123°
Naac. II.	139,5	146	153	161	170	180	191	193
	(141)	(146)	(152)	—	—	—	—	—

VII. Die Entwässerung von Trihydrat.

Um zu entscheiden, ob zwischen Trihydrat und Natriumacetat II noch andere Hydrate vorhanden seien, wurde feingepulvertes Trihydrat über Schwefelsäure entwässert und alle zwei Stunden die Gewichtsabnahme festgestellt. Eine Unregelmäßigkeit trat nicht auf.

Zeit in Stunden	Wasserverlust g	Wasserverlust %
2	0,0316	12,9
4	0,0274	24,1
6	0,0268	35,0
8	0,0260	45,6
10	0,0253	55,9
12	0,0240	65,7
14	0,0228	75,0
16	0,0214	83,7
18	0,0205	92,1
20	0,0194	100,0

VIII. Vergleich der Wasseraufnahme von Natriumacetat I und II.

Ebenso gleichmäßig verlief die Wasseraufnahme von Natriumacetat II. Diese Untersuchung hatte nach den weiteren Zweck, die Wasseraufnahme von Natriumacetat I und Natriumacetat II zu vergleichen. Die feingepulverten Substanzen befanden sich in feingepulvertem Zustande in Wägegläschen über Wasser und wurden einstündlich gewogen. Die verschiedene Geschwindigkeit der Wasseraufnahme ist deutlich zu erkennen, doch ist zu bemerken, daß, obwohl die Substanzen möglichst gleichmäßig gepulvert waren, doch immerhin eine feinere Verteilung von Natriumacetat II zu einer schnelleren Wasseraufnahme etwas beigetragen hat. Doch wie oft auch der Versuch angestellt wurde, so ergab sich doch immer dasselbe Resultat.

Zeit in Stunden	Natriumacetat II 0,8290 g Substanz. Zunahme		Natriumacetat I 1,5390 g Substanz. Zunahme	
	g	%	g	%
1	0,0283	3,4	0,0324	2,1
2	0,0263	3,2	0,0274	1,8
3	0,0274	3,3	0,0321	2,1
4	0,0260	3,1	0,0309	2,0
5	0,0264	3,2	0,0271	1,8
6	0,0276	3,3	0,0295	1,9
7	0,0260	3,1	0,0282	1,8
8	0,0258	3,1	0,0280	1,8

Die Wasseraufnahme bleibt aber nicht beim Trihydrat stehen, sondern dieses zerfließt allmählich.

IX. Ueber die Umwandlung von Natriumacetat I in Natriumacetat II.

Des weiteren habe ich noch die rückläufige Verwandlung von Natriumacetat I in Natriumacetat II beobachtet.

Zu diesem Zwecke wurde entwässertes Natriumacetat zwischen zwei Quarzgläsern geschmolzen und im Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Während am ersten Tage die ganze Schicht chromatisch polarisierte und auch in den nächsten Tagen keine Veränderung zu konstatieren war, zeigten sich am zehnten Tage kleine Stellen, welche nicht mehr chromatisch polarisierten, sondern nur schwach doppelbrechend waren. Die Stellen nahmen allmählich zu, doch war im Laufe eines Monats noch nicht ein zehntel der Oberfläche umgewandelt.

Als eine gleiche Schicht Natriumacetat I im Trockenschranke auf 150° erwärmt wurde, zeigte sich schon nach wenigen Stunden eine Umwandlung des chromatisch

polarisierenden Natriumacetats I in schwach doppelbrechendes. Nach ungefähr 100stündigem Erwärmen auf 150° war fast alles in Natriumacetat II verwandelt worden.

Käufliches entwässertes Natriumacetat besteht gewöhnlich aus einer Mischung von beiden Natriumacetaten, ein acht Monate lang im Exsikkator aufbewahrtes Präparat bestand ungefähr aus gleichen Teilen I und II.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Institute der hiesigen Universität ausgeführt. Herrn Professor Dr. Vorländer, auf dessen Anregung die Arbeit entstanden ist, spreche ich für seine jederzeit liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Herrn Prof. Boeke danke ich verbindlichst für die krystallographische Untersuchung.

Lebenslauf.

Am 29. März 1887 wurde ich, Otto Nolte, als Sohn des Landwirts Heinrich Nolte in Schwanebeck (bei Halberstadt) geboren. Ich besuchte bis zum elften Jahre die Volksschule meiner Vaterstadt, darauf bis zum 15. Jahre die landwirtschaftliche Schule in Helmstedt und schließlich die Oberrealschule zu Halberstadt, welche ich 1907 mit dem Reifezeugnis verließ. Ich studierte Chemie und Naturwissenschaften in Rostock, Berlin und Halle. Am 23. November 1909 bestand ich das Verbandsexamen und am 21. Mai 1912 das Rigorosum. Seit Ostern 1910 bin ich Assistent am chemischen Institute der Universität Halle.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und praktischen Uebungen folgender Professoren und Dozenten:

In Rostock: Dieterici, Falkenberg, Geinitz, Kümmell, Michaelis, Störmer, Weber, Will.

In Berlin: Adler, Aschkinaß, Biedermann, Blasius, Buchner, Byk, Diels, Ehrlich, Fischer, Grüneisen, Hahn, Harnack, Henning, van't Hoff, Knoblauch, Lasson, Magnus, Meyer, Planck, Pschorr, Riehl, Thiele.

In Halle: Bauch, Dorn, Erdmann, Krüger, Menzer, Vorländer.

Allen diesen Herren danke ich für Belehrung und Anregung.